

PRODUCTION OF HIGH TEMPERATURE-RESISTANT MATERIAL

Patent Number: JP4002673
Publication date: 1992-01-07
Inventor(s): MURANO YUICHI; others: 04
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC,IND CO LTD
Requested Patent: ☒ JP4002673
Application Number: JP19900103465 19900419
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B38/00; C04B24/24; C04B35/80
EC Classification:
Equivalents:-

Abstract

PURPOSE: To obtain a high temperature-resistant material having high thermal shock resistance and high strength by blending a heat-resistant inorganic fiber with silica source fine powder and alumina source fine powder at a specific silica/alumina weight ratio, aggregating the blend and then forming the aggregate into a sheet body and burning the sheet body.

CONSTITUTION: (A) Heat-resistant inorganic fiber (e.g. alumina fiber or silica fiber) are blended with (B) silica source powder (e.g. amorphous silica powder) and alumina source powder (e.g. amorphous alumina powder) having $\leq 1 \mu\text{m}$ average grain size controlled so that the ratio of alumina in the component B is 60-85wt.%. The blend is aggregated and then formed into a sheet body. Then the sheet body is burned to provide the high temperature-resistant material. The resultant high temperature-resistant material can be fabricated into honeycomb structure, because the material has high strength and the material is preferably used in production of a catalyst carrier for high temperature and filter for high temperature, etc.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報(A) 平4-2673

⑬ Int. Cl.³C 04 B 38/00
24/24
35/80

識別記号

3 0 3 A
A
G
A

庁内整理番号

7202-4G
2102-4G
7158-4G
7158-4G

⑭ 公開 平成4年(1992)1月7日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全12頁)

⑮ 発明の名称 高温耐熱材の製造方法

⑯ 特 願 平2-103465

⑰ 出 願 平2(1990)4月19日

⑱ 発 明 者	村 野 雄 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	長 谷 川 健 一	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	小 川 誠	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	多 木 宏 光	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑱ 発 明 者	米 村 正 明	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
⑰ 出 願 人	松下電器産業株式会社	大阪府門真市大字門真1006番地	
⑱ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

高温耐熱材の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 耐熱性無機繊維と平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリカ粉末及びアルミナ粉末をアルミナの割合が60wt%～85wt%になる様に混合分散し、前記混合物を凝集した後に抄造してシート体を形成し、前記シート体を焼成する事を特徴とする高温耐熱材の製造方法。
- (2) 耐熱性無機繊維としてアルミナ繊維、シリカ繊維、アルミナ-シリカ繊維又はムライト繊維の少なくとも1つを用いる事を特徴とする請求項第1項記載の高温耐熱材の製造方法。
- (3) 耐熱性無機繊維と平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の非晶質アルミナ粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 非晶質シリカ粉末を前記繊維に対する前記2つの粉末を重量比で $0.1\sim 5.0$ になるように、しかもアルミナ成分が68wt%～76wt%に成るように分散混合し、前記混合物を凝集剤により凝集した後、抄造して

シート体を形成し、前記シート体を焼成する事を特徴とする高温耐熱材の製造方法。

- (4) 耐熱性無機繊維と平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の非晶質アルミナ粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 非晶質シリカ粉末を前記繊維に対する前記2つの粉末を重量比で $0.1\sim 5.0$ になるように、しかもアルミナ成分が68wt%～76wt%に成るように分散混合し、前記混合物を凝集剤により凝集した後、乾燥固化し、その後に熱処理する事を特徴とする高温耐熱材の製造方法。

- (5) 耐熱性無機繊維と平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の非晶質アルミナ粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 非晶質シリカ粉末を前記繊維に対する前記2つの粉末を重量比で $0.1\sim 5.0$ になるように、しかもアルミナ成分が68wt%～76wt%に成るように分散混合し、前記混合物を凝集剤により凝集した後、前記混合物を乾燥固化し、前記混合物を押し出し成形機を用いて成形体を形成し、その後に前記成形体を熱処理する事を特徴とする高温耐熱材の製造方法。

- (6) 耐熱性無機繊維と平均粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以下の

非晶質アルミナ粉末と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 非晶質シリカ粉末を前記繊維に対する前記2つの粉末を重量比で $0.1\sim 5.0$ になるように、しかもアルミナ成分が $68\text{Wt}\%\sim 76\text{Wt}\%$ に成るよう分散混合し、前記混合物を凝集剤により凝集した後、前記混合物を真空押し出し法あるいは篩込み形成法で成形し、前記成形体を熱処理する事の特徴とする高温耐熱材の製造方法。

(7) 凝集剤として、カチオン、ノニオン又はアニオン系高分子凝集剤を用いる事の特徴とする請求項第3、4、5、6項記載の高温耐熱材の製造方法。

(8) 凝集剤として、アニオン系高分子凝集剤と高電解質の無機凝集剤を併用したものを用いる事の特徴とする請求項第3、4、5、6項記載の高温耐熱材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、高温用断熱材、高温用触媒担持体、高温用フィルター等の素材として用いられる高温

的強度が弱いため複雑な形状のハニカム構造にはできず、一般的に形状がハニカム状で用いられる高温用触媒担持体、高温用フィルターには使用できないという問題点があった。

本発明は高耐熱性、高耐熱衝撃性、高強度を有し、かつ容易にハニカム状に加工できる高温耐熱材の製造方法を提供する事を目的としている。

課題を解決するための手段

この目的を達成するために、耐熱性無機繊維と平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリカ系粉末及びアルミナ系粉末をアルミナの割合が $60\text{Wt}\%\sim 85\text{Wt}\%$ になる様に混合分散したものを凝集した後、抄造してシート体を形成し、そのシート体を焼成した。

作用

この方法により、機械的強度を向上させるとともに、耐熱性及び耐熱衝撃性を向上させる事ができる。

実施例

以下本発明の一実施例における高温耐熱材の製造方法を説明する。

耐熱材の製造方法に関する。

従来の技術

近年、航空宇宙業界、電気炉業界において技術が多様化し、より高温域での耐熱性、断熱性が要望され始めている。また、 NO_x 等の環境汚染の問題が高まるなか、高温で使用される燃焼触媒の担持体の開発がなされている。現在使用されている耐熱性無機繊維を利用した耐熱材にはフェルト状及びブロック状の形体のものがある。これにはシリカ-アルミナ、シリカ、アルミナ系の材料が多く用いられている。フェルト状及びブロック状の耐熱材は主原料として繊維を用い有機バインダーや硬化剤で硬める方法がとられている。

発明が解決しようとする課題

しかしながら前記従来の構成では、繊維と繊維の結合性に欠け、加熱後の機械的強度が著しく低下する等の問題があった。特にフェルト状の耐熱材は、繊維がほとんどフリーな状態であるので繊維の空気中への飛散があり環境汚染の恐れがある。また、ブロック状及びフェルト状の耐熱材は機械

(1) アルミナ繊維、アルミナ-シリカ繊維又はムライト繊維と非晶質シリカ、クリストバライト、石英、シリカゾル等の少なくとも一種の平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末と非晶質アルミナ、水酸化アルミニウム、 α -アルミナ、 γ -アルミナ、アルミナゾル等の少なくとも一種の平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末の混合分散の工程。

(2) (1)の行程で得られたスラリーに有機結合剤を添加する工程。

(3) (2)の行程の後に凝集剤を添加する工程。

(4) 凝集後、抄造法によるシート化及びコルゲート加工によるハニカム化の工程。

(5) $1400\sim 1800^\circ\text{C}$ の焼成により、(4)で得られたシート及びハニカム成形体をセラミック化する工程。

(1)において平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の粉末を用いるのは平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の粉末では、焼結性に乏しく、高強度な耐熱材が得られない。また、凝集の際、凝集不良を起こし均一な凝集体を得られないためである。ムライトは酸化物セラミックスの

中でも優れた高温強度を有することが知られている。そこで、ムライト質の高温耐熱材を得るために、シリカとアルミナの酸化物換算混合割合 $\{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + SiO_2) \times 100 : Wt\% \}$ が60~85Wt%になるように繊維とシリカ源、アルミナ源の粉末を混合した。このような組成が必要となるのは酸化物換算混合割合 $\{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + SiO_2) \times 100 : Wt\% \}$ が60Wt%以下では過剰なシリカによってガラス相が生成し著しい強度の低下が起こり、一方、酸化物換算混合割合 $\{Al_2O_3 / (Al_2O_3 + SiO_2) \times 100 : Wt\% \}$ が85Wt%以上ではアルミナ過剰となり焼結性が上がり強度が得られないことによる。また、(3)の凝集の工程で分散した繊維と粉末を凝集させることで、アルミナとシリカが均一に耐熱性無機繊維の表面上に分布した状態が得られ、均質なムライト相の合成が促されるので、強度の向上が図れた。又これらの高温耐熱材はX線回折分析の結果からムライト特有のピークが確認され、得られた高温耐熱材はムライト質であることが明か

非晶質シリカ粉末を混合したものを重量比で3の割合に対してアルミナ繊維を1の割合で混合し、原料を作成する。以下特性を調べるために3つのサンプルを作成する。この3つのサンプルとして原料を以下の条件に従って作成する。まずこれらのサンプルの原料の酸化物換算混合割合をそれぞれ異ならせた。酸化物換算混合割合Mは第1式によって設定する。

第1式

$$M = Al_2O_3 / (Al_2O_3 + SiO_2) \times 100 \quad (Wt\%)$$

この酸化物換算混合割合はサンプルの原料の中でアルミナ成分がどの位を占めているかを表している。3つのサンプルの原料の酸化物換算混合割合はそれぞれ65Wt%、70Wt%、75Wt%にした。次にこれらのサンプルの原料10kgをそれぞれ用意し、それらの原料をそれぞれ水 800 (リットル) 中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機

となった。このことより、耐熱性無機繊維としてアルミナ繊維、シリカ繊維、アルミナ-シリカ繊維を用いた場合、耐熱性無機繊維はムライト質に変わり強度の向上に寄与している。このように高温耐熱材の材質をムライト質にすることで機械的強度に優れた高温耐熱材が得られた。また、ムライトの融点は1830℃なので1400~1800℃の高温でも使用可能であり、熱膨張係数が $3.0 \sim 4.5 \times 10^{-6} / ^\circ C$ とアルミナの $6.0 \sim 8.8 \times 10^{-6} / ^\circ C$ に比べ比較的小さいことから耐熱衝撃性がアルミナ等の耐熱材より優れている。次に(4)の工程でシート化することで、例えばダンボール製造と同様にコルゲート加工し、巻き上げることによって、ハニカム状構造物とすることが容易に可能である。以下、実施例1)~6)を示す。

実施例1)

耐熱性無機繊維としてアルミナ繊維を、アルミナ源として平均粒径 $0.9 \mu m$ の水酸化アルミニウムを、シリカ源として平均粒径 $1 \mu m$ の非晶質シリカを用いる。まず水酸化アルミニウム粉末と

結合剤をそれぞれ加えた後、無機凝集剤や高分子凝集剤により、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、それぞれ厚み2mmのシートを得た。次にこれらの3つのシートを1700℃、2hで焼成し3つのサンプルを作成する。これらのサンプルの組成分析をX線回折により行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認された。また3つのサンプルの3点曲げ強度を測定したところ、3種共に $60 kg/cm^2$ 以上で、特に酸化物換算混合割合が70Wt%のサンプルは $70.1 kg/cm^2$ の高い強度を示した。また、3つのサンプルの耐熱衝撃性 ΔT はどれも3種共に1000℃であった。また3つのサンプルはどれも耐熱性は1700℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1700℃において十分使用可能である。また、厚みを0.75mmにシート化したものを同様に実験したところ上記と同様な特性が得られた。さらに、シリカ源粉末としてクリストバライト、石英、シリカゾルを用いた場合も同様な結果が得られた。しかし、シリカ源粉末及びアルミナ源粉末として平均粒径が

1 μm 以上のものを用いた場合、凝集不良を起こし、強度が40kg/cm²以下となり低い結果を示した。次に酸化物換算混合割合を60Wt%以下又は85Wt%以上にしたサンプルを作成して上記と同条件下でシート化、焼成したところ60Wt%以下では3点曲げ強度が20kg/cm²以下と低く、85Wt%以上でも25kg/cm²以下であり、機械的強度が著しく低い結果となった。

実施例 2)

耐熱性無機繊維としてシリカ繊維を、アルミナ源として平均粒径 0.8 μm の非晶質アルミナを、シリカ源として平均粒径 0.9 μm の非晶質シリカを用いる。まず非晶質アルミナ粉末と非晶質シリカ粉末を混合したものを重量比で3の割合に対してシリカ繊維を1の割合で混合し、原料を作成する。以下特性を調べるために3つのサンプルを作成する。この3つのサンプルとして原料を以下の条件に従って作成する。まずこれらのサンプルの原料の酸化物換算混合割合をそれぞれ異ならせた。酸化物換算混合割合は第1式で表す。3つのサン

ブルの原料の酸化物換算混合割合はそれぞれ62Wt%、72Wt%、82Wt%にした。次にこれらのサンプルの原料をそれぞれ10kg用意し、それらの原料をそれぞれ水 800 (リットル) 中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加えた後、無機凝集剤や高分子凝集剤により、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、それぞれ厚み 2 mm のシートを得た。次にこれらの3つのシートを1800℃、2 h で焼成し3つのサンプルを作成する。これらのサンプルの組成分析をX線回折により行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認された。また3つのサンプルの3点曲げ強度を測定したところ、3種共に70kg/cm²以上で、特に酸化物換算混合割合が72Wt%のサンプルは80.2kg/cm²と高い値を示した。また、3つのサンプルはどれも耐熱衝撃性 ΔT は3種共に1100℃であった。また3つのサンプルのどれも耐熱性は1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1800℃において十分使用可能である。また、厚みを0.75mmにシート化した

ものを同様に実験したところ上記と同様な特性が得られた。さらに、シリカ源粉末としてクリストバライト、石英、シリカゾルを用いた場合も同様な結果が得られた。しかし、シリカ源粉末及びアルミナ源粉末として平均粒径1 μm 以上のものを用いた場合、凝集不良を起こし、強度が45kg/cm²以下となり低い結果を示した。次に酸化物換算混合割合を60Wt%以下、85Wt%以上にしたサンプルを作成し、それらのサンプルを上記同条件下でシート化、焼成したところ60Wt%以下では3点曲げ強度が20kg/cm²以下と低く、85Wt%以上でも25kg/cm²以下であり、機械的強度が著しく低い結果となった。

実施例 3)

耐熱性無機繊維としてアルミナ-シリカ繊維を、アルミナ源として平均粒径1 μm の α -アルミナを、シリカ源として平均粒径1 μm の石英を用いる。まず α -アルミナ粉末と石英粉末を混合したものを重量比で3の割合に対してアルミナ-シリカ繊維を1の割合で混合し、原料を作成する。

以下特性を調べるために3つのサンプルを作成する。この3つのサンプルとして原料を以下の条件に従って作成する。まずこれらのサンプルの原料の酸化物換算混合割合をそれぞれ異ならせた。酸化物換算混合割合は第1式で表す。3つのサンプルの原料の酸化物換算混合割合はそれぞれ65Wt%、70Wt%、75Wt%にした。次にこれらのサンプルの原料10kgをそれぞれ水 800 (リットル) 中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加えた後、無機凝集剤や高分子凝集剤により、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、それぞれ厚み 2 mm のシートを得た。次にこれらの3つのシートを1800℃、2 h で焼成し3つのサンプルを作成する。これらのサンプルの組成分析をX線回折を行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認された。また3つのサンプルの3点曲げ強度を測定したところ、3種共に50kg/cm²以上で、特に酸化物換算混合割合が70Wt%のものは57.8kg/cm²であった。また、3つのサンプルの耐熱衝撃性 ΔT は3種共に1000℃で

あった。また3つのサンプルの耐熱性はどれも1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1800℃において十分使用可能である。また、厚みを0.75mmにシート化したものを同様に実験したところ上記と同様な特性が得られた。さらに、シリカ粉末として非晶質シリカ、クリストバライト、シリカゾルを用いた場合も同様な結果が得られた。しかし、シリカ源及びアルミナ源粉末として平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のものを用いた場合、凝集不良を起こし、強度が $35\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下となり低い結果を示した。次に酸化物換算混合割合を60Wt%以下、85Wt%以上にしたサンプルを作成しそれらのサンプルを上記と同条件下でシート化、焼成したところ60Wt%以下では3点曲げ強度が $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下と低く、85Wt%以上でも $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、機械的強度が著しく低い結果となった。

実施例4)

耐熱性無機繊維としてムライト繊維を、アルミナ源として平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ の γ -アルミナを、シリカ源として平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の非晶質シリカ

ころ、3種共に $70\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上で、特に酸化物換算混合割合が72Wt%のものは $77.8\text{kg}/\text{cm}^2$ であった。また3つのサンプルの耐熱衝撃性 ΔT は3種共に1050℃であった。また3つのサンプルの耐熱性はどれも1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1800℃において十分使用可能である。また、厚みを0.75mmにシート化したものを同様に実験したところ上記と同様な特性が得られた。さらに、シリカ粉末としてクリストバライト、石英、シリカゾルを用いた場合も同様な結果が得られた。しかし、シリカ源粉末及びアルミナ源粉末として平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上のものを用いた場合、凝集不良を起こし、強度が $40\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下となり低い結果を示した。次に酸化物換算混合割合を60Wt%以下、85Wt%以上のサンプルをそれぞれ作成し、それらのサンプルを上記と同条件下でシート化、焼成したところ60Wt%以下では3点曲げ強度が $20\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下と低く、85Wt%以上でも $25\text{kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、機械的強度が著しく低い結果となった。

を用いる。まず γ -アルミナ粉末と非晶質シリカ粉末を混合したものを重量比で3の割合に対してムライト繊維を1の割合で混合し、原料を作成する。以下特性を調べるために3つのサンプルを作成する。この3つのサンプルとして原料を以下の条件に従って作成する。まずこれらのサンプルの原料の酸化物換算混合割合をそれぞれ異ならせた。酸化物換算混合割合は第1式で表せられる。3つのサンプルの原料の酸化物換算混合割合はそれぞれ85Wt%、70Wt%、72Wt%にした。次にこれらのサンプルの原料10kgをそれぞれ水800(リットル)中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加えた後、無機凝集剤や高分子凝集剤により、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、それぞれ厚み2mmのシートを得た。次にこれらの3つのシートを1800℃、2hで焼成し3つのサンプルを作成する。3つのサンプルの組成分析をX線回折により行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認された。また3つのサンプルの3点曲げ強度を測定したと

実施例5)

耐熱性無機繊維としてムライト繊維を、アルミナ源として平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のアルミナゾルを、シリカ源として平均粒径 $0.9\mu\text{m}$ の非晶質シリカを用いる。まずアルミナゾル粉末と非晶質シリカ粉末を混合したものを重量比で3の割合に対してムライト繊維を1の割合で混合し、原料を作成する。以下特性を調べるために3つのサンプルを作成する。この3つのサンプルとして原料を以下の条件に従って作成する。まずこれらのサンプルの原料の酸化物換算混合割合をそれぞれ異ならせた。酸化物換算混合割合は第1式で表せられる。3つのサンプルの原料の酸化物換算混合割合はそれぞれ82Wt%、72Wt%、82Wt%にした。次にこれらのサンプルの原料10kgをそれぞれ水800(リットル)中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加えた後、無機凝集剤や高分子凝集剤により、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、それぞれ厚み2mmのシートを得た。次にこれらの3つのシートを1800℃、

2 h で焼成し 3 つのサンプルを作成する。これらのサンプルの組成分析を X 線回折により行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認された。3 つのサンプルの 3 点曲げ強度を測定したところ、3 種共に $75 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以上で、特に酸化物換算混合割合が 72Wt% のものは $80.8 \text{ kg}/\text{cm}^2$ であった。また、3 つのサンプルの耐熱衝撃性 ΔT は 3 種共に 1100°C であった。また 3 つのサンプルの耐熱性はどれも 1800°C に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、 1800°C において十分使用可能である。また、厚みを 0.75 mm にシート化したものを同様に実験したところ上記と同様な特性が得られた。さらに、シリカ粉末としてクリストバライト、石英、シリカゾルを用いた場合も同様な結果が得られた。また、シリカ源粉末及びアルミナ源粉末として平均粒径を $1 \mu\text{m}$ 以上のものを用いた場合、凝集不良を起こし、強度が $50 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下となり低い結果を示した。次に酸化物換算混合割合を 60Wt% 以下、85Wt% 以上にしたサンプルを作成し、上記と同条件下でシート化、焼成したところ

60Wt% 以下では 3 点曲げ強度が $30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下と低く、85Wt% 以上でも $35 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 以下であり、機械的強度が著しく低い結果となった。

実施例 6)

実施例 2) において得られた厚み 0.75 mm の 3 つのシートを第 1 図に示す様にダンボール製造と同じように、成形シート 1 をピッチ長さ $d: 5.0 \text{ mm}$ 、高さ $h: 3.0 \text{ mm}$ の条件化でコルゲート成型したものを平形シート 2 ではさみ円筒状に巻き上げた。これを 1800°C 、2 h で焼成し第 2 図に示す様なムライト質の 3 つのハニカム状構造体 3 を得た。得られた 3 つのハニカム状構造体 3 の耐熱性は 1800°C に充分耐え、歪や収縮等の変形を全く示さなかった。このことより、得られたハニカム状構造体 3 は高温断熱材、高温触媒担持体及び高温用フィルターとして 1800°C において十分使用可能である。

以下他の実施例について説明する。

(1) アルミナ-シリカ系の耐熱性無機繊維と平均粒径 $0.1 \mu\text{m}$ 以下の非晶質アルミナ粉末と平均粒

径 $0.05 \mu\text{m}$ 以下の非晶質シリカ粉末の分散混合してスラリーを得る工程。

(2) (1) の工程で得られたスラリーに有機結合剤を添加する工程。

(3) (2) の工程の後にカチオン、ノニオンまたはアニオン系の高分子凝集剤またはこの高分子凝集剤と高電解質の無機凝集剤を添加する工程。

(4) 凝集後、抄造法によるシート化及びコルゲート加工によるハニカム化の工程。または、抄造を行わず乾燥固化のみで成形体を得る工程。あるいは乾燥固化後、押し出し成形法を用いて成形体を得る工程。または、真空成形法および押し込み成形法による成形の工程。

(5) $1400 \sim 1800^\circ\text{C}$ の熱処理により、(4) で得られたシート、および成形体をセラミック化する工程。

(1) において用いる耐熱性無機繊維の主成分をアルミナ 85~99.9Wt%、シリカ 15~0.1Wt% とする。シリカ 15~0.1Wt% の範囲内では、繊維内でのシリカ成分が繊維のムライト化への反応を促す。さらに、若干の不純物により反応が促進されること

もある。しかし、シリカ成分が 15Wt% 以上になると繊維内にシリカ成分が残留しやすくなりガラス相の生成につながり、高温での強度の劣化につながる。また、繊維径は反応性を考慮に入れると $7 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。次に、用いるアルミナ粉末、シリカ粉末を非晶質でさらに平均粒径をそれぞれ $0.1 \mu\text{m}$ 以下、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下と超微粉にするのはムライト化への反応性を上げるためと焼結性を上げるためである。さらに、超微粉末を用いることで凝集の際、凝集不良を防ぎ均一な凝集体を得ることができる。アルミナ粉末の平均粒径を $0.1 \mu\text{m}$ 以上、シリカ粉末の平均粒径を $0.05 \mu\text{m}$ 以上とすると反応性、焼結性が落ち高純度なムライトを得ることが困難になる。ムライトは酸化物セラミックスの中でも高温及び常温で優れた機械的強度を有することが知られている。そこで、高純度のムライト質の多孔質耐熱材を得るために、シリカとアルミナの割合を第 1 式においてアルミナ成分が 68~76Wt% になるように耐熱性無機繊維と非晶質アルミナ粉末と非晶質シリカ粉末を混合

した。このような組成が望ましいのは混合割合を第1式においてアルミナ成分が68Wt%以下では過剰なシリカによってガラス相が生成し著しく高温での強度の低下が起り、一方、酸化物換算混合割合すなわち第1式においてアルミナ成分が76Wt%以上ではアルミナ過剰となり結晶質の α -アルミナとムライト相が共存し、高温での強度及び耐熱衝撃性の劣化につながる。次に、繊維と粉末との混合割合を重量比で(粉末/繊維質)が0.1~5とすることによって繊維のムライト化に寄与し、余剰の粉末分が繊維と繊維の無機バインダーとして働き得られる高温耐熱材の強度の向上を促す。繊維と粉末との混合割合が重量比で(粉末/繊維質)が0.1以下では、無機バインダーとして働きが弱く強度がでない。また、繊維と粉末との混合割合が重量比で(粉末/繊維質)が5以上の場合、凝集の際、凝集不良を起こしやすく高純度の高温耐熱材が得られない。(3)の凝集の工程で分散した繊維と粉末を凝集させることで、非晶質アルミナと非晶質シリカが均一に耐熱性無機

繊維の表面上に分布した状態が得られ、均質なムライト相の合成が促されるので、強度の向上が図れた。この際に使用する凝集剤はカチオン、ノニオンまたはアニオン系の高分子凝集剤またはこの高分子凝集剤と高電解質の無機凝集剤の併用のどちらでも良いがアルカリ分による影響及び廃液の処理等を考えると高分子凝集剤だけによる凝集が望ましい。また、高分子凝集剤は無機バインダーの粒子の表面電位によってカチオン、ノニオンまたはアニオン系の選択が必要である。又この高温耐熱材をX線回折分析の結果からムライト特有のピークが確認され、他の相は確認されなかったことから、得られた高温耐熱材は高純度なムライト質であることが明かとなった。このことより、耐熱性無機繊維のアルミナ、シリカ成分は高純度のムライト質に変わり強度の向上に寄与している。このように多孔質耐熱材の材質を高純度のムライト質にすることで機械的強度に優れた多孔質耐熱材が得られた。また、ムライトの融点は1830℃なので1400~1800℃の高温でも使用可能であり、熱

膨張係数が $3.0 \sim 4.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ とアルミナの $8.0 \sim 8.8 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ に比べ比較的小さいことから耐熱衝撃性がアルミナ等の耐熱材より優れている。次に(4)の工程でシート化することで、例えばダンボール製造と同様にコルゲート加工し、巻き上げるあるいは巻層することによって、ハニカム状構造体とすることが容易に可能である。あるいは、押し出し成形法を用いてハニカム状構造体を得ることも可能である。また、真空成形法や押し込み成形法によって高純度ムライト質の多孔質ボードが可能となる。以下、実施例7)~15)を示す。

実施例7)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ95Wt%、シリカ5Wt%の繊維を、粉末成分として非晶質アルミナは平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ の粉末を用い非晶質シリカは平均粒径 $0.007\mu\text{m}$ の粉末を用いた。非晶質アルミナ粉末と非晶質シリカ粉末を混合した粉末と繊維の混合割合は、本実施例では重量比Bとして繊維の重量Zに対する粉末の重量Cの比、即ち第2式に示す様に設定する。

第2式

$$B = C / Z$$

今回の場合 $B = 2$ となるように混合した。特性を調べるためにサンプルを7つ作成する。この7つのサンプルは原料の酸化物換算混合割合を異ならせる。酸化物換算混合割合は第1式によって設定する。すなわちサンプル1, 2, 3, 4, 5, 6, 7の酸化物換算混合割合Mをそれぞれ67Wt%, 68Wt%, 70Wt%, 72Wt%, 74Wt%, 76Wt%, 77Wt%にする。この7つのサンプルの原料10kgを用意し、それぞれのサンプル材料を水800(リットル)中に分散させ、パルプや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加える。その後アニオン系のアクリルアミド/アクリル酸塩の高分子重合剤である高分子凝集剤や、またはこの高分子凝集剤と高電解質である無機凝集剤NaOHと併用して、それぞれ凝集させ、長網抄造機を使い抄造を行い、

それぞれ厚み 0.5～2 mm のシートを得た。この 7 つのサンプルのシートを 1800℃、2 h で熱処理し 7 つのサンプルを得た。第 1 表に示すように 7 種の混合物について得られた高純度ムライト質の高湿耐熱材の 3 点曲げ強度を測定したところ、サンプルは 2～サンプル 6 の 5 種共は 80 kg/cm² 以上で、特にサンプル 4 は 95.1 kg/cm² の高い強度を示した。さらに、1400℃における高温曲げ強度もまた 5 種共に、50 kg/cm² 以上で、特にサンプル 4 のものは 55.3 kg/cm² の高い高温曲げ強度を示した。またサンプル 2～サンプル 6 の耐熱衝撃性 ΔT は 5 種共に 1100℃であった。サンプル 2～サンプル 6 の組成分析を X 線回折により行ったところ、どれも結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。サンプル 2～サンプル 6 の耐熱性は 1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1800℃において十分使用可能である。次に第 1 表に示すようにサンプル 1 とサンプル 7 は曲げ強度が低く、1400℃における高温曲げ強度もサンプル 1 で 25 kg/cm² 以下と低く、サンプル 7

でも 30 kg/cm² 以下であり、高温での機械的強度が著しく低い結果となった。また、粉末成分として非晶質アルミナを平均粒径 0.1 μm 以上のものを用い、非晶質シリカも平均粒径 0.05 μm 以上のものを用いたサンプルを作成した場合、そのサンプルは凝集不良を起こし、組成のずれが起き高純度なムライト質が得られず常温での強度が 65 kg/cm² 以下となり、1400℃における高温曲げ強度も 30 kg/cm² 以下と低い結果を示した。さらに、非晶質アルミナを平均粒径 0.1 μm 以下のものを用い、非晶質シリカを平均粒径 0.05 μm 以上のものを用いたサンプルや非晶質アルミナを平均粒径 0.1 μm 以上のものを用い、非晶質シリカを平均粒径 0.05 μm 以下のものを用いたサンプルを作成した場合、それらのサンプルは常温での強度が 65 kg/cm² 以下となり、1400℃における高温曲げ強度も 25 kg/cm² 以下と低い結果を示した。また、耐熱性無機繊維としてアルミナ 85Wt% 以下、シリカ 15Wt% 以上の繊維を用い上記と同条件下でシート化、熱処理したサンプルの場合、多孔質耐熱材の

1400℃における高温曲げ強度は 35 kg/cm² 以下と低かった。

第 1 表

サ ン プ ル	1	2	3	4	5	6	7
Al ₂ O ₃ 成分 (wt%)	67	68	70	72	74	76	77
曲 げ 強 度 (kg/cm ²)	55	90.2	91.3	95.1	84.9	80.2	55
高温曲げ強度 (kg/cm ²)	25	50.1	50.9	55.3	54.2	50.3	30
耐熱衝撃性 ΔT (℃)	—	1100	1100	1100	1100	1100	—

以下余白

実施例 8)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ 90Wt%、シリカ 10Wt% の繊維を、粉末成分として非晶質アルミナは平均粒径 0.08 μm の粉末を用い、非晶質シリカは平均粒径 0.005 μm の粉末を用いた。特性を調べるために 9 つのサンプルを作成する。9 つのサンプルは繊維と粉末の混合割合、すなわち第 2 式の B の値を異ならせた。すなわちサンプル 1、2、3、4、5、6、7、8、9 の混合割合 B をそれぞれ 0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、5.5 にする。この時酸化物換算混合割合はどのサンプルについても同じ 72Wt% とした。この時酸化物換算混合割合は第 1 式によって決める。その後は実施例 1) と同条件下で抄造を行い、それぞれ厚み 0.5～2 mm のサンプルのシートを得た。このサンプルのシートをそれぞれ 1800℃、2 h で熱処理しサンプル 1～サンプル 9 を得た。第 2 表に示す様にサンプルの 3 点曲げ強度を測定したところ、サンプル 2～サンプル 8 の 6 種共に 60 kg/cm² 以上で、特に繊維と粉末の混合割合が重

量比でサンプル7は120.5kg/cdという高い強度を示した。さらに、サンプル2～サンプル8は1400℃における高温曲げ強度も6種共に、45kg/cd以上で、特にサンプル7は58.0kg/cdの高い高温曲げ強度を示した。サンプル2～サンプル8の耐熱衝撃性 ΔT は6種共に900℃以上であった。これらの組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。しかしながら、サンプル1は常温の曲げ強度が40kg/cd以下で高温曲げ強度も25kg/cd以下と低かった。またサンプル8は、常温の曲げ強度が45kg/cd以下で高温曲げ強度も30kg/cd以下と低かった。サンプル2～サンプル8は1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、得られた高純度ムライト質の多孔質耐熱材は1800℃において十分使用可能である。

第2表

サンプル	1	2	3	4	5	6	7	8	9
粉末/繊維質	0.05	0.1	0.5	1	2	3	4	5	5.5
曲げ強度(kg/cd)	40	60.1	62.7	75.4	95.1	100.3	120.5	100.1	45
高温曲げ強度(kg/cd)	25	45.1	47.3	49.6	55.3	56.9	58.0	58.2	30
耐熱衝撃性 ΔT (℃)	-	900	900	1000	1100	1100	1100	1050	-

した。さらに、1400℃における高温曲げ強度もまた4種共に、40kg/cd以上で、特に1700℃のものは49.1kg/cdの高い高温曲げ強度を示した。サンプル1～サンプル4の耐熱衝撃性 ΔT は4種共に1050℃であった。又サンプル1～サンプル4は1400℃以上に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1400℃において十分使用可能である。

第3表

サンプル	1	2	3	4
熱処理温度(℃)	1400	1500	1600	1700
曲げ強度(kg/cd)	60.4	67.6	77.2	80.8
高温曲げ強度(kg/cd)	40.1	42.7	45.9	49.1
耐熱衝撃性 ΔT (℃)	1050	1050	1050	1050

以下空白

実施例9)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ87Wt%、シリカ13Wt%の繊維を、粉末成分として非晶質アルミナは平均粒径0.01 μ mの粉末を用い、非晶質シリカは平均粒径0.002 μ mの粉末を用いた。また繊維と粉末の混合割合Bは第2式よりB=2となるように混合する。又酸化物換算混合割合Mは第1式よりM=72Wt%になる様にする。この原料を実施例1)と同条件下で抄造を行い、それぞれ厚み0.5～2mmのシートを得た。特性を調べるためにこのシートを用いてサンプルを4つ作成する。4つのサンプルは熱処理温度を異ならせている。サンプル1、2、3、4はシートをそれぞれ1400℃、1500℃、1600℃、1700℃で2h熱処理したものにす。これらのサンプルの組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。サンプル1～サンプル4の3点曲げ強度を測定したところ、第3表に示すように4種共に60kg/cd以上で、特にサンプル4は80.8kg/cdの高い強度を示

実施例10)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ95Wt%、シリカ5Wt%の繊維を、粉末成分として非晶質アルミナは平均粒径0.02 μ mの粉末を用い、非晶質シリカは平均粒径0.007 μ mの粉末を用いた。繊維と粉末の混合割合Bは第2式よりB=2となるように混合した。特性を比較するためにサンプルを5つ作成した。5つのサンプルはそれぞれ酸化物換算混合割合が異なっている。酸化物換算混合割合は第1式より設定する。サンプル1、2、3、4、5はそれぞれ68Wt%、70Wt%、72Wt%、74Wt%、76Wt%にした。この様に構成された5つのサンプルの原料を1kg用意し、5つのサンプルの原料をそれぞれ水80(リットル)中に分散させ、バルブや酢酸ビニル系ボンド等の有機結合剤をそれぞれ加える。その後5つのサンプルそれぞれにアニオン系のアクリルアミド/アクリル酸塩の高分子重合剤である高分子凝集剤や、またはこの高分子凝集剤と高電解質である無機凝集剤NaOHを併用して、凝集させ、その後、乾燥を

行い、乾燥固化した成形体を得た。そしてそれぞれの成形体を1800℃、2 hで熱処理し5つのサンプルを得た。これらサンプルの組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。5つのサンプルの3点曲げ強度を測定したところ、第4表に示すように5種共に50kg/cm以上で、特にサンプル3は60.1kg/cmの強い強度を示した。又5つのサンプル1400℃における高温曲げ強度もまた5種共に、40kg/cm以上で、特にサンプル3は45.7kg/cmの強い高温曲げ強度を示した。5つのサンプルの耐熱衝撃性 ΔT は5種共に1000℃であった。又5つのサンプルの耐熱性は1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、1800℃において十分使用可能である。

第4表

サ ン プ ル	1	2	3	4	5
AL ₂ O ₃ 成分(w%)	68	70	72	74	76
曲 げ 強 度 (kg/cm ²)	50.3	53.9	60.1	56.3	54.2
高温曲げ強度 (kg/cm ²)	40.5	41.9	45.7	42.3	41.1
耐熱衝撃性 ΔT (℃)	1000	1000	1000	1000	1000

構造体7(第5図)を得た。得られたハニカム状構造体7の耐熱性は1800℃に充分耐え、歪や収縮等の変形を全く示さなかった。このことより、得られたハニカム状構造体7は高温耐熱材、高温触媒担持体及び高温用フィルターとして1800℃において十分使用可能である。

実施例13)

実施例7)において得られた厚み 0.5~2 mmのシートをピッチ長さ d : 5.0mm、高さ h : 3.0mmの条件化で加工した波形状シート8を第6図に示す様に積層してハニカム形成体9を形成し、又平行シート10を第7図の様に積層してボード状形成体11を形成する。この2つの形成体を1800℃、2 hで熱処理し高純度ムライト質の高温耐熱材を得た。2つの形成体は実施例5)と同様な特性を示し、この高温耐熱材は高温触媒担持体及び高温用フィルターとして1800℃において十分使用可能である。

実施例14)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ92Wt%、シリカ8Wt%の繊維を、粉末成分として非晶質ア

実施例11)

上記実施例10)の乾燥固化後、有機バインダーを添加し押し出し成形機を用いて第3図に示すハニカム構造体4を得た。これを1800℃、2 hで熱処理し高純度ムライト質の多孔質耐熱材を得た。これらの組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。得られたハニカム状構造体の耐熱性は1800℃に充分耐え、歪や収縮等の変形を全く示さなかった。このことより、得られたハニカム状構造体は高温耐熱材、高温触媒担持体及び高温用フィルターとして1800℃において十分使用可能である。

実施例12)

実施例7)において得られた厚み 0.5~2 mmのシートをダンボール製造と同じように、第4図に示すようにピッチ長さ d : 5.0mm、高さ h : 3.0mmの条件化でコルゲート成型した波形状シート5を平行シート6ではさみ円筒状に巻き上げた。これを1800℃、2 hで熱処理しムライト質のハニカム状

ルミナは平均粒径0.05 μ mの粉末を用い、非晶質シリカは平均粒径0.008 μ mの粉末を用いた。この時の混合割合Bは第2式よりB=2となる様に混合する。又酸化物換算混合割合Mは第1式からM=72Wt%にし、実施例1)と同条件下で、混合分散、凝集させ、真空成形機を使い第8図に示すような厚み10~20mmのボード状の成形体12を得た。ボード状成形体12を1800℃、2 hで熱処理し高純度ムライト質の高温耐熱材を得た。この組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。この成形体12の3点曲げ強度を測定したところ、62.3kg/cmの強い強度を示した。さらに、1400℃における高温曲げ強度も59.4kg/cmの強い高温曲げ強度を示した。ボード状成形体12の耐熱衝撃性 ΔT は1200℃であった。この得られた高純度ムライト質の多孔質耐熱材の耐熱性は1800℃に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、得られた高純度ムライト質の高温耐熱材は1800℃において十分使用可能である。これは、熱処理用の台板

や高温炉の断熱材として十分使用可能である。

実施例15)

耐熱性無機繊維として主成分がアルミナ96Wt%、シリカ4Wt%の繊維を、粉末成分として非晶質アルミナは平均粒径 $0.02\mu\text{m}$ の粉末を用い、非晶質シリカは平均粒径 $0.007\mu\text{m}$ の粉末を用いた。繊維と粉末の混合割合Bは第2式より $B=2$ となる様に混合し、酸化物換算混合割合を第1式より $M=72\text{Wt}\%$ にし、この混合物10kgを水5(リットル)中に分散させ、アニオン系のアクリルアミド/アクリル酸塩の高分子重合体である高分子凝集剤や、またはこの高分子凝集剤と高電解質である無機凝集剤 NaOH を併用して、凝集させ、増粘性を出し鑄込み成型機を使い第9図に示すような厚み $10\sim 20\text{mm}$ のボード状の成形体13を形成する。成形体13を 1800°C 、2hで熱処理し高純度ムライト質の高温耐熱材を得た。成形体13の組成分析をX線回折により行ったところ、結晶相としてムライト相が確認され他の相は確認されなかった。成形体13の3点曲げ強度を測定したところ、

150.2 kg/cm^2 の高い強度を示した。さらに、 1400°C における高温曲げ強度も 77.1 kg/cm^2 の高い高温曲げ強度を示した。成形体13の耐熱衝撃性 ΔT は 1000°C であった。成形体13の耐熱性は 1800°C に充分耐え、何ら特性の変化も示さないことより、得られた高純度ムライト質の高温耐熱材は 1800°C において十分使用可能である。これは、熱処理用の台板や高温炉の断熱材として十分使用可能である。

発明の効果

本発明は、耐熱性無機繊維と平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以下のシリカ源粉末及びアルミナ源粉末をアルミナの割合が $60\text{Wt}\%\sim 85\text{Wt}\%$ になる様に混合分散したものを凝集した後に抄造してシート体を形成し、そのシート体を焼成した事により、機械的強度を向上させるとともに、耐熱性及び耐熱衝撃性を向上させる事ができるので、従来よりも高耐熱性、高耐熱衝撃性が良い。しかも高強度を有するので、容易にハニカム状に加工できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例における高温耐熱材を示す部分拡大図、第2図は同斜視図、第3図は他の実施例における高温耐熱材を示す斜視図、第4図は他の実施例の高温耐熱材を示す部分拡大図、第5図は同斜視図、第6図は他の実施例を示す斜視図、第7図は他の実施例を示す斜視図、第8図は他の実施例を示す斜視図、第9図は他の実施例を示す斜視図である。

12……成形体

13……成形体

代理人の氏名 弁理士 栗野重孝 ほか1名

1……波形状シート

2……平形状シート

3……ハニカム成形体

4……ハニカム成形体

5……波形状シート

6……平形状シート

7……ハニカム成形体

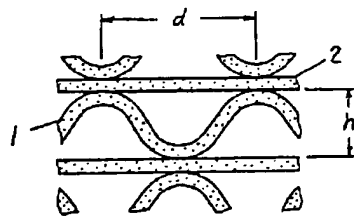
8……波形状シート

9……ハニカム成形体

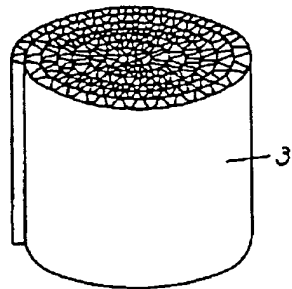
10……平形状シート

11……成形体

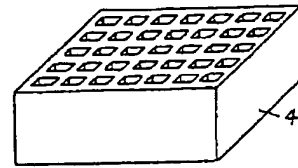
第 1 図



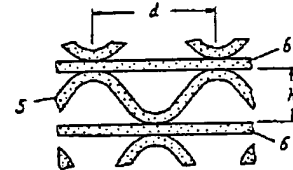
第 2 図



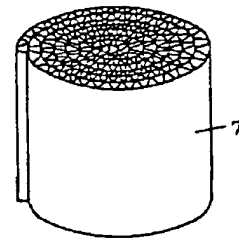
第 3 図



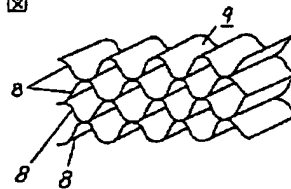
第 4 図



第 5 図



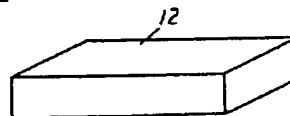
第 6 図



第 7 図



第 8 図



第 9 図

